

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-012088

(43)Date of publication of application : 14.01.2000

(51)Int.Cl.
H01M 10/40
H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 4/64

(21)Application number : 10-171664

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 18.06.1998

(72)Inventor : MORI NOBUFUMI

(54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the energy quantity of a lithium secondary battery and also enhance the cycle life.

SOLUTION: In a nonaqueous secondary battery comprising a positive electrode having a positive electrode active material, a negative electrode having a negative electrode material, and a nonaqueous electrolyte as components, the positive electrode active material consists of a lithium-containing transition metal oxide, the negative electrode material consists of a silicon-containing compound capable of inserting and releasing lithium, and the current collector of the negative electrode consists of a metal support body which has an average roughness of 0.03 μ m or more and 1 μ m or less and a thickness of 5 μ m or more and 100 μ m or less.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-12088

(P2000-12088A)

(43)公開日 平成12年1月14日 (2000.1.14)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マークコード(参考)
H 01 M 10/40		H 01 M 10/40	Z 5 H 0 0 3
4/02		4/02	D 5 H 0 1 4
4/58		4/58	5 H 0 1 7
4/64		4/64	A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全15頁)

(21)出願番号 特願平10-171664

(22)出願日 平成10年6月18日 (1998.6.18)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 森 信文

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フィルム株式会社内

(74)代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水二次電池

(57)【要約】

【課題】リチウム二次電池のエネルギー量を高め、かつサイクル寿命を高める。

【解決手段】正極活物質を有する正極、負極材料を有する負極及び非水電解質を構成要素とする非水二次電池に於いて、該正極活物質がリチウム含有遷移金属酸化物であり、該負極材料がリチウムの挿入放出可能なケイ素原子を含む化合物であり、該負極の集電体が平均粗さ0.03μm以上、1μm以下で厚さ5μm以上、100μm以下の金属支持体であることを特徴とする非水二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質を有する正極、負極材料を有する負極及び非水電解質を構成要素とする非水二次電池に於いて、該正極活物質がリチウム含有遷移金属酸化物であり、該負極材料がリチウムの挿入放出可能なケイ素原子を含む化合物であり、該負極の集電体が平均表面粗さ0.03μm以上、1μm以下で厚さ5μm以上、100μm以下の金属箔支持体であることを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】 該負極の集電体が銅、ニッケル、チタンまたはそれらの合金またはステンレスからなることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水二次電池、特に高容量でサイクル寿命の長いリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウム金属を含まない負極材料とリチウムを含有する正極活物質を用いるリチウム二次電池では、まず、正極活物質に含まれるリチウムを負極材料に挿入して負極材料の活性を上げる。これが充電反応であり、その逆の負極材料からリチウムイオンを正極活物質へ挿入させる反応が放電反応である。このタイプのリチウム電池負極材料として、カーボンが用いられている。カーボン(C₆L₁)の理論容量は372mAh/gであり、さらなる高容量負極材料が望まれている。一方、リチウムと金属間化合物を形成するケイ素の理論容量は4000mAh/gをこえ、カーボンのそれより大きいことはよく知られている。例えば、特開平5-74463では、単結晶のケイ素を開示しており、特開平7-29602では、非晶質ケイ素を開示している。また、ケイ素を含んだ合金では、L₁-A₁合金にケイ素を含む例が、特開昭63-66369(ケイ素が19重量%)、同63-174275(ケイ素が0.05~1.0重量%)、同63-285865(ケイ素が1~5重量%)に開示されている。ただし、これらの合金特許出願はいずれもリチウムを主体としているため、正極活物質にはリチウムを含有しない化合物が用いられている。また、特開平4-109562では、ケイ素が0.05~1.0重量%の合金が開示されている。特開昭62-226563では、リチウムと合金可能な金属と黒鉛粉末を混合する方法が開示されている。しかし、いずれもサイクル寿命が劣り、実用されるには至っていない。ケイ素のサイクル寿命が劣る理由として、その電子伝導性が低いこと、リチウム挿入により体積が膨張し、粒子が微粉化されることが推測されている。一方、負極の集電体としては、アルミニウムや銅の箔が通常用いられているが、これらの材料を用いた電池でも、サイクル寿命は十分とは言えない。サイクル寿命が不十分な原因の一つに集電

体と電極合剤層間の導通が大きくなることが推測されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、リチウム二次電池のエネルギー量を高め、かつサイクル寿命を高めることにある。

【0004】

【課題を解決しようとする手段】 本発明の課題は、正極活物質を有する正極、負極材料を有する負極及び非水電解質を構成要素とする非水二次電池に於いて、該正極活物質がリチウム含有遷移金属酸化物であり、該負極材料がリチウムの挿入放出可能なケイ素原子を含む化合物であり、該負極の集電体が平均表面粗さ0.03μm以上、1μm以下で厚さ5μm以上、100μm以下の金属箔支持体であることを特徴とする非水二次電池により解決できた。

【0005】

【発明の実施の形態】 以下に本発明の態様について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

20 (1) 正極活物質を有する正極、負極材料を有する負極及び非水電解質を構成要素とする非水二次電池に於いて、該正極活物質がリチウム含有遷移金属酸化物であり、該負極材料がリチウムの挿入放出可能なケイ素原子を含む化合物であり、該負極の集電体が平均表面粗さ0.03μm以上、1μm以下で厚さ5μm以上、100μm以下の金属箔支持体であることを特徴とする非水二次電池。

(2) 項(1)に記載の集電体が銅、ニッケル、チタンまたはそれらの合金、ステンレスである非水二次電池。

30 (3) 項(1)または(2)に記載の集電体が平均表面粗さ0.05μm以上、0.5μm以下の金属箔である非水二次電池。

(4) 項(1)~(3)に記載のケイ素化合物の平均粒子サイズは0.01~100μmである非水二次電池。

(5) 項(1)~(3)に記載のケイ素化合物が合金である非水二次電池。

(6) 項(5)に記載の合金において、ケイ素以外の金属の少なくとも1種がアルカリ土類金属、遷移金属、半金属である非水二次電池。

40 (7) 項(5)または(6)に記載の金属の少なくとも1種がGe、Be、Ag、Al、Au、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Znである非水二次電池。

(8) 項(5)~(7)に記載のケイ素に対する該金属の重量比率が5~90%である非水二次電池。

(9) 項(1)に記載のケイ素化合物が金属ケイ化物から金属を除去したケイ素である非水二次電池。

(10) 項(9)に記載の金属ケイ化物がリチウムケイ化物である非水二次電池。

(11) 項(10)に記載のリチウムケイ化物のリチウム含量が、ケイ素に対して、100~420原子%である非

水二次電池。

(12) 項 (1) に記載のケイ素化合物がリチウムと反応しないセラミックと付着しているケイ素化合物である非水二次電池。

(13) 項 (12) に記載のセラミックが Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 SiC 、 Si_3N_4 から選ばれる少なくとも 1 種のセラミックである非水二次電池。

(14) 項 (12) または (13) に記載のケイ素化合物に対する該セラミックの重量比が 2 ~ 50 % である非水二次電池。

(15) 項 (12) ~ (14) に記載のケイ素化合物に該セラミックを付着させる方法が、300 ~ 1300 °C に加熱する工程を含む負極材料の製造方法。

(16) 項 (1) に記載のケイ素化合物が、少なくとも金属で被覆されている非水二次電池。

(17) 項 (16) に記載の金属で被覆させる方法が無電解めつき法、蒸着法、スパッタリング法、化学気相成長法である負極材料の製造方法。

(18) 項 (16) または (17) に記載の被覆される金属の少なくとも 1 種が Ni、Cu、Ag、Co、Fe、Cr、W、Ti、Au、Pt、Pd、Sn、Zn である非水二次電池。

(19) 項 (16) ~ (18) に記載の金属で被覆されたケイ素化合物の比伝導度が、被覆されていないケイ素化合物の比伝導度の 10 倍以上である非水二次電池。

(20) 項 (1) に記載のケイ素化合物が、あらかじめ熱可塑性樹脂で被覆されている非水二次電池。

(21) 項 (20) に記載の熱可塑性樹脂がポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンである非水二次電池。

【0006】 (22) 項 (20) または (21) に記載のケイ素化合物に対する熱可塑性樹脂の重量比が 2 ~ 30 % である非水二次電池。

(23) 項 (20) ~ (22) に記載の熱可塑性樹脂の被覆率が 5 ~ 100 % である非水二次電池。

(24) 項 (1) に記載のケイ素化合物に対して、炭素を重量比で 5 ~ 1900 % 共存させた負極を用いる非水二次電池。

(25) 項 (24) に記載の炭素が鱗片状天然黒鉛である非水二次電池。

(26) 項 (1) に記載のケイ素化合物の充放電範囲が、ケイ素を挿入放出するリチウムの当量比として、 Li_xSi で表すと x が 0 から 4.2 の範囲内である非水二次電池。

(27) 項 (1) に記載のケイ素化合物の充放電範囲は、 Li_xSi で表すと x が 0 から 3.7 の範囲内である非水二次電池。

(28) 項 (1) に記載の正極活物質は Li_xMO_2 ($M = Co, Ni, Fe, Mn$ $y = 0 \sim 1.2$) を含む材料、または $Li_xN_xO_4$ ($N = Mn$ $z = 0 \sim 2$) で

表されるスピネル構造を有する材料の少なくとも 1 種を用いた非水二次電池。

(29) 項 (3) ~ (27) に記載のケイ素の平均粒子サイズが 0.01 ~ 50 μm である非水二次電池。ここで言うケイ素とは、リチウムと反応できるケイ素単体、ケイ素合金、ケイ化物のことである。

(30) 項 (5) ~ (8) に記載の合金が、項 (9) ~ (15) に記載のセラミックを付着した合金である非水二次電池。

10 (31) 項 (5) ~ (8) に記載の合金が、項 (16) ~ (19) に記載の金属を被覆した合金である非水二次電池。

(32) 項 (30) に記載の材料が、項 (16) ~ (19) に記載の金属を被覆した合金である非水二次電池。

(33) 項 (5) ~ (8) に記載の合金が、項 (20) ~ (23) に記載の熱可塑性樹脂を被覆した合金である非水二次電池。

20 (34) 項 (30) ~ (32) に記載の材料が、項 (20) ~ (23) に記載の熱可塑性樹脂を被覆した材料である非水二次電池。

(35) 項 (5) ~ (8) に記載の合金に項 (24) または (25) の炭素を共存させた非水二次電池。

(36) 項 (30) ~ (34) に記載の材料に項 (24) または (25) の炭素を共存させた非水二次電池。

(37) 項 (5) ~ (8) に記載の合金を項 (26) または (27) の充放電範囲で用いた非水二次電池。

(38) 項 (30) ~ (34) に記載の材料を項 (26) または (27) の充放電範囲で用いた非水二次電池。

30 (39) 項 (5) ~ (8) に記載の合金負極の正極活物質として項 (28) の化合物を用いた非水二次電池。

(40) 項 (30) ~ (36) に記載の材料の正極活物質として項 (28) の化合物を用いた非水二次電池。 (41) 項

(9) ~ (11) に記載のケイ素が、項 (12) ~ (15) に記載のセラミックを付着させたケイ素である非水二次電池。

(42) 項 (9) ~ (11) に記載のケイ素が、項 (16) ~ (19) に記載の金属を被覆したケイ素である非水二次電池。

40 (43) 項 (41) に記載の材料が、項 (16) ~ (19) に記載の金属を被覆した材料である非水二次電池。

(44) 項 (9) ~ (11) に記載のケイ素が、項 (20) ~ (23) に記載の熱可塑性樹脂を被覆したケイ素である非水二次電池。

(45) 項 (41) ~ (43) の材料が、項 (20) ~ (23) に記載の熱可塑性樹脂を被覆した材料である非水二次電池。

(46) 項 (9) ~ (11) に記載のケイ素が、項 (24) または (25) の炭素を共存させたケイ素である非水二次電池。

50 (47) 項 (41) ~ (45) に記載の材料が、項 (24) また

は(25)の炭素を共存させた材料である非水二次電池。

(48) 項(9)～(11)に記載のケイ素を項(26)または(27)に記載の充放電範囲で用いた非水二次電池。

(49) 項(41)～(47)に記載の材料を項(26)または(27)に記載の充放電範囲で用いた非水二次電池。

(50) 項(9)～(11)に記載のケイ素負極の正極活物質として項(28)の化合物を用いた非水二次電池。

(51) 項(41)～(47)に記載の負極の正極活物質として項(28)の化合物を用いた非水二次電池。

(52) 項(12)～(15)に記載のケイ素化合物が、項(16)～(19)に記載の金属を被覆したケイ素化合物である非水二次電池。

(53) 項(12)～(15)に記載のケイ素化合物が、項(20)～(23)に記載の熱可塑性樹脂を被覆したケイ素化合物である非水二次電池。

(54) 項(52)に記載の材料が、項(20)～(23)に記載の熱可塑性樹脂を被覆した材料である非水二次電池。

(55) 項(12)～(15)に記載のケイ素化合物に項(24)または(25)の炭素を共存させた非水二次電池。

(56) 項(52)～(54)に記載の材料に項(24)または(25)の炭素を共存させた非水二次電池。

(57) 項(12)～(15)に記載のケイ素化合物を項(26)または(27)に記載の充放電範囲で用いた非水二次電池。

(58) 項(52)～(54)に記載の材料を項(26)または(27)に記載の充放電範囲で用いた非水二次電池。

(59) 項(12)～(15)に記載のケイ素化合物負極の正極活物質として項(28)の化合物を用いた非水二次電池。

(60) 項(52)～(54)に記載の材料負極の正極活物質として項(28)の化合物を用いた非水二次電池。

(61) 項(16)～(19)に記載の材料が、項(9)～(15)のセラミックを付着させた材料である非水二次電池。

(62) 項(16)～(19)の材料が、項(20)～(23)に記載の熱可塑性樹脂を被覆した材料である非水二次電池。

(63) 項(61)に記載の材料が、項(20)～(23)に記載の熱可塑性樹脂を被覆した材料である非水二次電池。

(64) 項(16)～(19)、(61)～(63)に記載の材料に項(24)または(25)の炭素を共存させた非水二次電池。

(65) 項(16)～(19)、(61)～(63)に記載の材料を項(26)または(27)の充放電範囲で用いた非水二次電池。

(66) 項(16)～(19)、(61)～(63)に記載の材料負極の正極活物質として項(28)の化合物を用いた非水二次電池。

(67) 項(20)～(23)に記載の材料が、項(9)～(15)に記載のセラミックを付着した材料である非水二

次電池。

(68) 項(20)～(23)、(67)に記載の材料が、項(16)～(19)に記載の金属を被覆した非水二次電池。

(69) 項(20)～(23)、(67)、(68)に記載の材料が、項(24)または(25)に記載の炭素を共存させた材料である非水二次電池。

(70) 項(20)～(23)、(68)、(69)に記載の材料を項(26)または(27)に記載の充放電範囲で用いた非水二次電池。

10 (71) 項(20)～(23)、(68)、(69)に記載の材料負極の正極活物質として項(28)の化合物を用いた非水二次電池。

(72) 項(24)または(25)に記載の負極の正極活物質として項(28)に記載の化合物を用いた非水二次電池。

【0007】本発明で用いられる正極(あるいは負極)は、正極合剤(あるいは負極合剤)を集電体上に塗設、成形して作ることができる。正極合剤(あるいは負極合剤)には、正極活物質(あるいは負極材料)の他、導電剤、接着剤、分散剤、フィラー、イオン導電剤、圧力増強剤や各種添加剤を含むことができる。これらの電極は、円盤状、板状であってもよいが、柔軟性のあるシート状であることが好ましい。

【0008】以下に本発明の構成および材料について詳述する。本発明の負極の用いられる集電体の材質としては、銅、ニッケル、チタン単体またはこれらの合金、またはステンレスである。本発明で用いられる好ましい負極集電体の材質のひとつとして銅またはその合金が挙げられる。銅と合金化する好ましい金属としてはZn、Ni、Sn、Alなどがあるが、他にFe、P、Pb、Mn、Ti、Cr、Si、Asなどを少量加えても良い。

本発明で用いられる好ましい負極集電体の材質のもうひとつとしてチタンまたはその合金が挙げられる。チタンはその酸化皮膜が安定であるため酸化性環境に対しては完全に耐食性であり、本実施態様における深放電または過放電時の溶解を防ぐことができる。また、耐食性をさらに向上するためにTa、Pd、Mo、NiまたはZrなどとの合金を用いてよい。合金化する金属としては、他にAl、Cr、Sn、Fe、Si、Mn、Cu、V、Biなどがある。本発明で用いられる好ましい負極集電体のもうひとつとしてニッケルまたはその合金が挙げられる。ニッケルの酸化被膜は緻密で保護作用が大きく、かつ導電性も優れているため本発明負極活物質の集電体として好ましい。ニッケルを主体とする合金も用いることが出来、例えば、Cu、Cr、Fe、Mo、Si、WまたはTaなどとの合金が好ましい。他にAl、Nb、Mn、Coなどとの合金でも良い。

【0009】本発明で用いられる好ましい負極集電体のもうひとつとしてステンレス鋼が挙げられる。ステンレス鋼とはクロムを約11%以上含む、耐候性、耐食性に優れたFe-Cr鋼である。この合金は大気中に

おいてその表面にごく薄い不働態皮膜を生成してその後の腐食は殆ど生じない。ステンレス鋼はその金属組織によってマルテンサイト系、フェライト系、オーステナイト系、フェライト・オーステナイト系、セミ・オーステナイト系に分類される。オーステナイト系ステンレス鋼とはFe-Cr-Ni系またはFe-Cr-Mn系に属し、オーステナイト組織を示すもので、低温から高温にわたる広い温度範囲において高い強度と優れた延性をもつてている。摂氏約1000度以上の温度から急冷する固溶化熱処理によって非磁性の完全なオーステナイト組織となり、優れた耐食性と最大の延性が得られる。本発明で用いるステンレス鋼の好ましい組成としては、例えばJIS規格のSUS304、SUS316、SUS316L、SUS430などが挙げられる。特に好ましくはSUS316やSUS316Lの様なMoを含むオーステナイト系ステンレス鋼である。モリブデンの含量は好ましくは1から7重量%、より好ましくは1.2から6重量%、最も好ましくは1.7から4重量%である。ニッケルの含量は好ましくは8から18重量%、より好ましくは9から16重量%、最も好ましくは10から15重量%である。クロムの含量は好ましくは11から26重量%、より好ましくは15から20重量%、最も好ましくは16から19重量%である。ニッケル、クロム、モリブデンの含量の組み合わせをこの順に記すと、好ましくは、8から18重量%、11から26重量%、1から7重量%、より好ましくは9から16重量%、15から20重量%、1.2から6重量%、最も好ましくは10から15重量%、16から19重量%、1.7から4重量%である。

【0010】本発明で述べている集電体とは、電極の支持体としても、またリード端子としても使うことができる。電極の支持体として用いる場合の集電体の形状としては、箔状、エキスパンドメタル状、パンチングメタル状、発泡メタル状または網状が好ましく、最も好ましくは箔状である。本発明に用いる集電体の厚みは活物質の充填量を上げるために薄い方が良く、具体的には5μ～100μが好ましく、さらに好ましくは10μ～50μである。本発明に用いる集電体が箔の様な連続体の場合、表面を物理的または化学的に処理して表面粗さを変えたり、酸化被膜の厚みを調節しても良く、また導電性の塗膜を施したり、銀、金、TiC、TiNなどでコーティングしても良い。

【0011】粗面化の処理としては、金属箔にエッチング処理(酸処理など)、レーザー処理、電解メッキ、無電解メッキ、サンドブラストなどの方法があるが、これらに限定されるものではない。表面の粗さは、活物質含有層との親和性の観点では粗い方が良いが、粗すぎると塗工やプレス等の工程中に金属箔の切断等を引き起こすので好ましくない。平均表面粗さとしては0.03μm以上、1μm以下の範囲が好ましい。より好ましくは

0.05μm以上、0.5μm以下の範囲である。

【0012】集電体は、厚さを薄くするため、プラスチックシートの両面上に金属層を形成したものであってもよい。プラスチックは、延伸性及び耐熱性に優れたものが好ましく、例えばポリエチレンテレフタートである。金属だけでは、弾性がほとんどないので、外力に弱い。プラスチック上に金属層を形成すれば、衝撃に強くなる。より具体的には、集電体は、合成樹脂フィルムや紙等の基材を電子伝導性の上記金属または合金で被覆した複合集電体である。基材となる合成樹脂フィルムとしては、フッ素樹脂、ポリエチレンテレフタート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリアミド、セルロース誘電体、ポリスルホンを挙げることができる。基材を被覆する電子伝導性の物質としては、上記の銅、ニッケル、チタン単体またはこれらの合金、またはステンレスを用いるのが好ましい。これらの複合集電体は、基材のシートと金属シートを張り合わせる形態であってもよいし、蒸着等により金属層を形成してもよい。

10 10 【0013】本発明の負極材料で用いられるリチウムの挿入放出できるケイ素原子を含む化合物は、ケイ素単体、ケイ素合金、ケイ化物を意味する。ケイ素単体としては、単結晶、多結晶、非晶質のいずれも使用することができる。単体の純度は85重量%以上が好ましく、特に、95重量%以上が好ましい。さらに、99重量%以上が特に好ましい。その平均粒子サイズは0.01～100μmが好ましい。さらに0.05～50μmがより好ましく、0.1～5μmが特に好ましい。

20 20 【0014】ケイ素合金は、リチウムを挿入放出した際に生じるケイ素の膨張収縮による微粉化を抑制したり、ケイ素の伝導性の低さを改良するので有効であると考えられる。合金としては、アルカリ土類金属、遷移金属あるいは半金属との合金が好ましい。特に、固溶性合金や共融性合金が好ましい。固溶性合金は固溶体を形成する合金をいう。例えばGeの合金が固溶性合金である。共融性合金とは、ケイ素とどんな割合でも共融するが、冷却して得られる固体はケイ素と金属の混合体である合金を言う。Be、Ag、Al、Au、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Znが共融性合金を形成する。これらの中

30 30 40 40 では、Ge、Be、Ag、Al、Au、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Znの合金が更に好ましい。またこれらの2種以上の合金も好ましい。とくに、Ge、Ag、Al、Cd、In、Sb、Sn、Znを含む合金が好ましい。これらの合金の混合比率は、ケイ素に対して5～70重量%が好ましい。とくに、10～60重量%が好ましい。この場合、電気伝導性が向上するが電池性能、とくに、放電容量、ハイレート特性、サイクル寿命の点で、比伝導度が合金前のケイ素またはケイ素化合物の比伝導度の10倍以上になることが好ましい。合金の平均粒子サイズは0.01～40μmが好ましい。特に、

0.03~5 μm が好ましい。

【0015】ケイ化物は、ケイ素と金属の化合物を言う。ケイ化物としては、CaSi、CaSi₂、Mg₂Si、BaSi₂、SrSi₂、Cu₆Si、FeSi、FeSi₂、CoSi₂、Ni₂Si、NiSi₂、MnSi、MnSi₂、MoSi₂、CrSi₂、TiSi₂、Ti₅Si₃、Cr₃Si、NbSi₂、NdSi₂、CeSi₂、SmSi₂、DySi₂、ZrSi₂、WSi₂、W₆Si₃、TaSi₂、Ta₅Si₃、TmSi₂、TbSi₂、YbSi₂、YSi₂、ErSi、ErSi₂、GdSi₂、PtSi、V₃Si、VSi₂、HfSi₂、PdSi、PrSi₂、HoSi₂、EuSi₂、LaSi、RuSi、ReSi、RhSi 等が用いられる。

【0016】該ケイ素化合物として、金属ケイ化物から金属を除去したケイ素を用いることができる。このケイ素の形状としては、1 μm 以下の微粒子で多孔性のものや、微小粒子が凝集して多孔性の二次粒子を形成したもののが好ましい。このケイ素を用いるとサイクル寿命が改良される理由としては、微粉化されにくくと考えられる。該金属ケイ化物の金属はアルカリ金属、アルカリ土類金属であることが好ましい。なかでも、Li、Ca、Mg であることが好ましい。とくに、Li が好ましい。該リチウムケイ化物のリチウム含量は、ケイ素に対して、100~420 モル% が好ましい。特に、200~420 が好ましい。アルカリ金属やアルカリ土類金属のケイ化物からアルカリ金属やアルカリ土類金属を除去する方法は、アルカリ金属やアルカリ土類金属と反応し、かつ、反応生成物が溶解させる溶媒で処理されることが好ましい。溶媒としては、水、アルコール類が好ましい。とくに、脱気し、かつ、脱水したアルコール類が好ましい。アルコール類としては、メチルアルコール、エチルアルコール、1-プロピルアルコール、2-プロピルアルコール、1-ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、1-ベンチルアルコール、2-ベンチルアルコール、3-ベンチルアルコールが好ましい。とくに、1-プロピルアルコール、2-プロピルアルコール、1-ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、t-ブチルアルコールが好ましい。Ca や Mg の除去は、水が好ましい。中性付近に保つような pH 緩衝剤を用いると更に好ましい。

【0017】ケイ素化合物に付着させるセラミックはケイ素の微粉化の抑制に有効であると考えられる。セラミックとしては、リチウムと原則的に反応しない化合物が好ましい。とくに、Al₂O₃、SiO₂、TiO₂、SiC、Si₃N₄ が好ましい。ケイ素とセラミックを付着させる方法としては、混合、加熱、蒸着、CVD が用いられるが、とくに、混合と加熱の併用が好ましい。とくに、Al₂O₃ や SiO₂ ゾルとケイ素を分散混合させた後、加熱し、固溶した固まりを粉碎してケイ素と

Al₂O₃ や SiO₂ の付着物を得ることができる。この場合、Al₂O₃ や SiO₂ の付着物とは、Al₂O₃ や SiO₂ 等の表面がケイ素粉末に覆われていたり、Al₂O₃ や SiO₂ 等の固まりの内部に閉じこめられていたり、ケイ素の表面がそれらが覆われていたりする状態を言う。混合分散は、機械的攪拌、超音波、混練により達成できる。加熱は不活性ガス中で 300°C~1300°C の範囲で行うことが好ましいが、とくに 500°C~1200°C が好ましい。不活性ガスはアルゴン、窒素が用いられる。これらの混合ガスも用いられる。粉碎法はボールミル、振動ミル、遊星ボールミル、ジェットミルなどよく知られた方法が用いられる。この粉碎も不活性ガス中で行われることが好ましい。ケイ素に対するセラミックスの混合比は 2~50 重量% の範囲が好ましいが、とくに 3~40% が好ましい。ケイ素の電子顕微鏡観察から求めた平均粒子サイズは、0.01~40 μm が好ましい。とくに、0.03~5 μm が好ましい。

【0018】本発明のケイ素化合物の金属被覆としては、電気めっき法、置換めっき法、無電解めっき法、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着、クラスターイオン蒸着法などの蒸着法、スパッタリング法、化学気相成長法 (CVD 法) により達成できる。とくに、無電解めっき法、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着、クラスターイオン蒸着法などの蒸着法、スパッタリング法、CVD 法が好ましい。さらに、無電解めっき法がとくに好ましい。無電解めっき法は「無電解めっき 基礎と応用」電気鍍金研究会編 日刊工業新聞社刊 (1994) に記載されている。その還元剤はホスフィン酸塩、ホスホン酸塩、水素化ホウ素化物、アルデヒド類、糖類、アミン類、金属塩が好ましい。ホスフィン酸水素ナトリウム、ホスホン酸水素ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、ジメチルアミンボラン、ホルムアルデヒド、蔗糖、デキストリン、ヒドロキシルアミン、ヒドライジン、アスコルビン酸、塩化チタンが好ましい。めっき液の中には還元剤の他に、pH 調節剤、錯形成剤を含ませることが好ましい。これらについても上記「無電解めっき 基礎と応用」に記載されている化合物が用いられる。めっき液の pH はとくに限定されないが、4~13 が好ましい。液の温度は 10°C~100°C が好ましいが、とくに、20°C~95°C が好ましい。めっき浴の他に SnCl₂ 塩酸水溶液からなる活性化浴、PdCl₂ 塩酸水溶液からなる核形成浴を用いたり、さらに濾過工程、水洗工程、粉碎工程、乾燥工程が用いられる。

【0019】また、被覆されるケイ素化合物の形態としては、粉体状、塊状、板状等のいずれもが用いられる。被覆される金属は導電性の高い金属であれば何でもよいが、とくに、Ni、Cu、Ag、Co、Fe、Cr、W、Ti、Au、Pt、Pd、Sn、Zn が好ましい。とくに、Ni、Cu、Ag、Co、Fe、Cr、Au、Pt、Pd、Sn、Zn が好ましく、さらに、Ni、C

u、Ag、Pd、Sn、Znがとくに好ましい。被覆される金属量はとくに限定がないが、比伝導度が、素地であるケイ素化合物の比伝導度の10倍以上になるように被覆することが好ましい。

【0020】本発明で用いられるケイ素化合物を熱可塑性樹脂で被覆することが好ましい。熱可塑性樹脂は含フッ素高分子化合物、イミド系高分子、ビニル系高分子、アクリレート系高分子、エステル系高分子、ポリアクリロニトリルなどが用いられる。とくに、熱可塑性樹脂は電解液に膨潤しにくい樹脂が好ましい。具体例としては、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸Na、ポリビニルフェノール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリラミド、ポリヒドロキシ(メタ)アクリレート、スチレン-マレイン酸共重合体等の水溶性ポリマー、ポリビニルクロリド、ポリテトラフルロロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルロロエチレン-ヘキサフルロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライド-テトラフルロロエチレン-ヘキサフルロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPD)、スルホン化EPDM、ポリビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルを含有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(メタ)アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、ビニルアセテート等のビニルエステルを含有するポリビニルエステル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ネオブレンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等のエマルジョン(ラテックス)あるいはサスペンジョンを挙げることが出来る。特にポリアクリル酸エステル系のラテックス、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが挙げられる。これらの化合物は単独または混合して用いることが出来る。とくに、含フッ素高分子化合物が好ましい。なかでもポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。あらかじめ被覆する方法としては、熱可塑性樹脂を溶剤に溶解させておき、その溶液にケイ素化合物を混合、混練する。その溶液を乾燥し、得られた固形物を粉碎する方法が好ましい。ケイ素化合物に対する熱可塑性樹脂の使用量としては、2~30重量%が好ましい。とくに、3~20重量%が好ましい。被覆率は5~100%が好ましいが、とくに、5~90%が好ましい。被覆された粒子の平均サイズは、0.01~40μmが好ましい。とくに、0.03~5μmが好ましい。

【0021】本発明では、ケイ素化合物と炭素質化合物

を混合して用いることが好ましい。炭素質材料は導電剤や負極材料で用いられる材料が用いられる。炭素質材料としては、難黒鉛化炭素材料と黒鉛系炭素材料を挙げることができる。具体的には、特開昭62-122066号、特開平2-66856号、同3-245473号等の各公報に記載される面間隔や密度、結晶子の大きさの炭素材料、特開平5-290844号公報に記載の天然黒鉛と人造黒鉛の混合物、特開昭63-24555号、同63-13282号、同63-58763号、特開平10-6212617号公報に記載の気相成長炭素材料、特開平5-182664号公報に記載の難黒鉛化炭素を2400℃を超える温度で加熱焼成された材料であり、かつ複数の0.02面に相当するX線回折のピークを持つ材料、特開平5-307957号、同5-307958号、同7-85862号、同8-315820号公報に記載のピッチ焼成により合成されたメソフェース炭素材料、特開平6-84516号公報に記載の被覆層を有する黒鉛、さらには、各種の粒状体、微小球体、平板状体、微小纖維、ウイスカ-の形状の炭素材料、フェノール樹脂、アクリロニトリル樹脂、フルフリルアルコール樹脂の焼成体、水素原子を含むポリアセン材料などの炭素材料等を挙げることができる。さらに、導電剤としての具体例としては、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、石油コークス、石炭コークス、セルロース類、糖類、メソフェーズピッチ等の高温焼成体、気相成長黒鉛等の人工黒鉛等のグラファイト類、アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッテンブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、アスファルトピッチ、コールタール、活性炭、メソフェーズピッチ、ポリアセン等の炭素材料が好ましい。これらは単独で用いても良いし、混合物として用いても良い。

【0022】とくに、特開平5-182664号公報に記載の炭素材料や各種の粒状体、微小球体、平板状体、纖維、ウイスカ-の形状の炭素材料、また、メソフェーズピッチ、フェノール樹脂、アクリロニトリル樹脂の焼成体、さらに、水素原子を含むポリアセン材料が好ましい。なかでも、鱗片状天然黒鉛が合剤膜を強固にさせるため好ましい。混合比は、ケイ素化合物に対して、2030重量%以下が好ましい。さらに10~1000重量%がより好ましく、20~50重量%が特に好ましい。導電剤としては、炭素の他金属を用いることができる。Ni、Cu、Ag、Feが好ましい。

【0023】ケイ素化合物負極材料の充放電範囲としては、挿入放出できるリチウムとケイ素原子の比をLi_xSiで表すとき、x=0~4.2が好ましい。ケイ素のサイクル寿命改良を鋭意検討した結果、x=0~3.7の範囲に留めるとサイクル寿命が大きく改良することを見いだした。充電電位では、リチウム金属対極に対しで、x=4.2では、過電圧を含めて、0.0Vである

のに対し、 $x = 3, 7$ では、約0.05Vであった。このとき、放電曲線の形状は変化し、0.0V充電折り返しでは0.5V(対リチウム金属)付近に平坦な放電曲線が得られるのに対し、0.05V以上、とくに0.08V以上($x = 3, 6$)では、約0.4Vに平均電圧をもつながらかな曲線が得られる。即ち、充電終始電圧を上げた方が放電電位が下がるという特異的な現象を見いだし、かつ、充放電反応の可逆性もあがった現象を見いだしたことを示している。

【0024】ケイ素化合物の高容量を維持しつつ、サイクル寿命を改良する効果を持つ方法を個々に記述してきたが、さらに好ましい態様は、上記方法の組み合わせによりさらに高い改良効果を得ることを見いだした。

【0025】本発明では、負極材料として、本発明のケイ素化合物の他炭素質材料、酸化物材料、窒化物材料、硫化物材料、リチウム金属、リチウム合金などリチウムを挿入放出できる化合物と組み合わせることができる。

【0026】本発明で用いられる正極材料はリチウム含有遷移金属酸化物である。好ましくはTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Wから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とリチウムとを主として含有する酸化物であって、リチウムと遷移金属のモル比が0.3乃至2.2の化合物である。より好ましくは、V、Cr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とリチウムとを主として含有する酸化物であって、リチウムと遷移金属のモル比が0.3乃至2.2の化合物である。なお主として存在する遷移金属に対し30モルパーセント未満の範囲でAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを含有していても良い。上記の正極活物質の中で、一般式 Li_xMO_2 ($M=Co, Ni, Fe, Mn$ $x=0 \sim 1.2$)、または $Li_yN_2O_4$ ($N=Mn$ $y=0 \sim 2$)で表されるスピネル構造を有する材料の少なくとも1種を用いることがこのましい。具体的には、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $Li_xCo_{1-a}Ni_{1-a}O_2$ 、 $Li_xCo_bV_{1-b}O_2$ 、 $Li_xCo_bFe_{1-b}O_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMn_aCo_{2-a}O_4$ 、 $Li_xMn_aNi_{2-a}O_4$ 、 $Li_xMn_aV_{2-a}O_4$ 、 $Li_xMn_aFe_{2-a}O_4$ (ここで $x=0.02 \sim 1.2$ 、 $a=0.1 \sim 0.9$ 、 $b=0.8 \sim 0.98$ 、 $c=1.6 \sim 1.96$ 、 $z=2.01 \sim 2.3$)である。最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $Li_xCo_aNi_{1-a}O_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xCo_bV_{1-b}O_2$ ($x=0.02 \sim 1.2$ 、 $a=0.1 \sim 0.9$ 、 $b=0.9 \sim 0.98$ 、 $z=2.01 \sim 2.3$)があげられる。なお x の値は充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

【0027】本発明で用いる正極活物質は、リチウム化合物と遷移金属化合物を混合、焼成する方法や溶液反応

により合成することができるが、特に焼成法が好ましい。焼成の為の詳細は、特開平6-60、867号の段落35、特開平7-14、579号等に記載されており、これらの方針を用いることができる。焼成によって得られた正極活物質は水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。更に、遷移金属酸化物に化学的にリチウムイオンを挿入する方法としては、リチウム金属、リチウム合金やブチルリチウムと遷移金属酸化物と反応させることにより合成する方法であっても良い。

【0028】本発明で用いる正極活物質の平均粒子サイズは特に限定されないが、0.1～50μmが好ましい。0.5～30μmの粒子の体積が95%以上であることが好ましい。粒径3μm以下の粒子群の占める体積が全体積の18%以下であり、かつ15μm以上25μm以下の粒子群の占める体積が、全体積の18%以下であることが更に好ましい。比表面積としては特に限定されないが、BET法で0.01～50m²/gが好ましく、特に0.2m²/g～1m²/gが好ましい。また正極活物質5gを蒸留水100mlに溶かした時の上澄み液のpHとしては7以上12以下が好ましい。

【0029】本発明の正極活物質を焼成によって得る場合、焼成温度としては500～1500°Cであることが好ましく、さらに好ましくは700～1200°Cであり、特に好ましくは750～1000°Cである。焼成時間としては4～30時間が好ましく、さらに好ましくは6～20時間であり、特に好ましくは6～15時間である。

【0030】本発明の合剤に使用される導電剤は、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。具体例としては、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、石油コークス、石炭コークス、セルロース類、糖類、メソフェーズピッチ等の高温焼成体、気相成長黒鉛等の人工黒鉛等のグラファイト類、アセチレンブラック、フーネスブラック、ケッテンブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、アスファルトピッチ、コールタール、活性炭、メソフューズピッチ、ポリアセン等の炭素材料、金属繊維等の導電性繊維類、銅、ニッケル、アルミニウム、銀等の金属粉類、酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウイスカーレ、酸化チタン等の導電性金属酸化物等を挙げる事ができる。黒鉛では、アスペクト比が5以上の平板状のものを用いると好ましい。これらの中では、グラファイトやカーボンブラックが好ましく、粒子の大きさは、0.01μm以上、20μm以下が好ましく、0.02μm以上、10μm以下の粒子がより好ましい。これらは単独で用いても良いし、2種以上を併用してもよい。併用する場合は、アセチレンブラック等のカーボンブラック類と、1～15μmの黒鉛粒子を併用すると好ましい。導

電剤の合剤層への添加量は、負極材料または正極材料に對し1～50重量%であることが好ましく、特に2～30重量%であることが好ましい。カーボンブラックやグラファイトでは、3～20重量%であることが特に好ましい。

【0031】本発明では電極合剤を保持するために結着剤を用いる。結着剤の例としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弹性を有するポリマー等が挙げられる。好ましい結着剤としては、デンプン、カルボキシメチルセルロース、セルロース、ジアセチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アルギン酸Na、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸Na、ポリビニルフェノール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルビロリドン、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシ(メタ)アクリレート、スチレンーマレイン酸共重合体等の水溶性ポリマー、ポリビニルクロリド、ポリテトラフルロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルロエチレン-ヘキサフルロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライド-テトラフルロエチレン-ヘキサフルロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンジエンターポリマー(EPDPM)、スルホン化EPDM、ポリビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルを含有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(メタ)アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、ビニルアセテート等のビニルエステルを含有するポリビニルエステル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ネオプレンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエスチル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等のエマルジョン(ラテックス)あるいはサスペンションを挙げることが出来る。特にポリアクリル酸エステル系のラテックス、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが挙げられる。これらの結着剤は、微小粉末を水に分散したものを用いるのが好ましく、分散液中の粒子の平均サイズが0.01～5μmのものを用いるのがより好ましく、0.05～1μmのものを用いるのが特に好ましい。これらの結着剤は単独または混合して用いることが出来る。結着剤の添加量が少ないと電極合剤の保持力・凝集力が弱い。多すぎると電極体積が増加し電極単位体積あるいは単位重量あたりの容量が減少する。このような理由で結着剤の添加量は1～30重量%が好ましく、特に2～10重量%が好ましい。

【0032】充填剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いること

ができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0～30重量%が好ましい。イオン導電剤は、無機及び有機の固体電解質として知られている物を用いることができ、詳細は電解液の項に記載されている。圧力増強剤は、電池の内圧を上げる化合物であり、炭酸リチウム等の炭酸塩が代表例である。

【0033】次に本発明における正負電極の構成について説明する。正負電極は集電体の両面に電極合剤を塗布した形態であることが好ましい。この場合、片面あたりの層数は1層であっても2層以上から構成されていても良い。片面あたりの層の数が2以上である場合、正極活性物質(もしくは負極材料)含有層が2層以上であっても良い。より好ましい構成は、正極活性物質(もしくは負極材料)を含有する層と正極活性物質(もしくは負極材料)を含有しない層から構成される場合である。正極活性物質(もしくは負極材料)を含有しない層には、正極活性物質(もしくは負極材料)を含有する層を保護するための保護層、分割された正極活性物質(もしくは負極材料)含有層の間にある中間層、正極活性物質(もしくは負極材料)含有層と集電体との間にある下塗り層等があり、本発明においてはこれらを総称して補助層と言う。

【0034】保護層は正負電極の両方または正負電極のいずれかにあることが好ましい。リチウムを電池内で負極材料に挿入する場合は負極は保護層を有する形態であることが望ましい。保護層は、少なくとも1層からなり、同種又は異種の複数層により構成されていても良い。また、集電体の両面の合剤層の片面にのみ保護層を有する形態であっても良い。これらの保護層は、水不溶性の粒子と結着剤等から構成される。結着剤は、前述の電極合剤を形成する際に用いられる結着剤を用いることが出来る。水不溶性の粒子としては、種々の導電性粒子、実質的に導電性を有さない有機及び無機の粒子を用いることができる。水不溶性粒子の水への溶解度は、100PPM以下、好ましくは不溶のものが好ましい。保護層に含まれる粒子の割合は2.5重量%以上、9.6重量%以下が好ましく、5重量%以上、9.5重量%以下がより好ましく、10重量%以上、9.3重量%以下が特に好ましい。

【0035】水不溶性の導電性粒子としては、金属、金属酸化物、金属繊維、炭素繊維、カーボンブラックや黒鉛等の炭素粒子を挙げることが出来る。これらの水不溶導電性粒子の中で、アルカリ金属特にリチウムとの反応性が低いものが好ましく、金属粉末、炭素粒子がより好ましい。粒子を構成する元素の20℃における電気抵抗率としては、 $5 \times 10^9 \Omega \cdot m$ 以下が好ましい。

【0036】金属粉末としては、リチウムとの反応性が低い金属、即ちリチウム合金を作りにくい金属が好ましく、具体的には、銅、ニッケル、鉄、クロム、モリブデ

ン、チタン、タンクスチル、タンタルが好ましい。これらの金属粉末の形は、針状、柱状、板状、塊状のいずれでもよく、最大径が0.02μm以上、20μm以下が好ましく、0.1μm以上、10μm以下がより好ましい。これらの金属粉末は、表面が過度に酸化されていないものが好ましく、酸化されているときには還元雰囲気で熱処理することが好ましい。

【0037】炭素粒子としては、従来電極活性物質が導電性でない場合に併用する導電材料として用いられる公知の炭素材料を用いることが出来る。具体的には電極合剤を作ることに用いられる導電剤が用いられる。

【0038】実質的に導電性を持たない水不溶性粒子としては、テフロンの微粉末、SiC、窒化アルミニウム、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、ムライト、フオルステライト、ステアタイトを挙げることが出来る。これらの粒子は、導電性粒子と併用してもよく、導電性粒子の0.01倍以上、10倍以下で使うと好ましい。

【0039】正(負)の電極シートは正(負)極の合剤を集電体の上に塗布、乾燥、圧縮する事により作成する事ができる。合剤の調製は正極活性物質(あるいは負極材料)および導電剤を混合し、結着剤(樹脂粉体のサスペンジョンまたはエマルジョン状のもの)、および分散媒を加えて混練混合し、引続いて、ミキサー、ホモジナイザー、ディゾルバー、プラネタリミキサー、ペイントシェイカー、サンドミル等の攪拌混合機、分散機で分散して行うことが出来る。分散媒としては水もしくは有機溶媒が用いられるが、水が好ましい。このほか、適宜充填剤、イオン導電剤、圧力増強剤等の添加剤を添加しても良い。分散液のpHは負極では5~10、正極では7~12が好ましい。

【0040】塗布は種々の方法で行うことが出来るが、例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、スライド法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイーズ法を挙げることが出来る。エクストルージョンダイを用いる方法、スライドコーティングを用いる方法が特に好ましい。塗布は、0.1~100m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤ペーストの液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることが出来る。電極層が複数の層である場合にはそれらの複数層を同時に塗布することが、均一な電極の製造、製造コスト等の観点から好ましい。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められる。典型的な塗布層の厚みは乾燥後圧縮された状態で10~1000μmである。塗布後の電極シートは、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風の作用により乾燥、脱水される。これらの方法は単独あるいは組み合わせて用いることが出来る。乾燥温度は80~350°Cの範囲が好ましく、特に100~260°Cの範囲が好ましい。乾燥後の含水量は

2000ppm以下が好ましく、500ppm以下がより好ましい。電極シートの圧縮は、一般に採用されているプレス方法を用いることが出来るが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、10kg/cm²~3t/cm²が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は、0.1~50m/分が好ましい。プレス温度は、室温~200°Cが好ましい。

【0041】本発明で使用できるセパレータは、イオン透過度が大きく、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の薄膜であれば良く、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ナイロン、ガラス繊維、アルミナ繊維が用いられる。形態として、不織布、織布、微孔性フィルムが用いられる。特に、材質として、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレンとポリエチレンの混合体、ポリプロピレンとテフロンの混合体、ポリエチレンとテフロンの混合体が好ましく、形態として微孔性フィルムであるものが好ましい。特に、孔径が0.01~1μm、厚みが5~50μmの微孔性フィルムが好ましい。これらの微孔性フィルムは単独の膜であっても、微孔の形状や密度等や材質等の性質の異なる2層以上からなる複合フィルムであっても良い。例えば、ポリエチレンフィルムとポリプロピレンフィルムを張り合わせた複合フィルムを挙げができる。

【0042】電解液は一般に支持塩と溶媒から構成される。リチウム二次電池における支持塩はリチウム塩が主として用いられる。本発明で使用出来るリチウム塩としては、例えば、LiClO₄、LiBF₄、LiPF₆、LiCF₃CO₂、LiAsF₆、LiSbF₆、LiB₁₀Cl₁₀、LiOSO₂C_nF_{2n+1}で表されるフルオロスルホン酸(nは6以下の正の整数)、LiN(SO₂C_nF_{2n+1})(SO₂C_nF_{2n+1})で表されるイミド塩(m、nはそれぞれ6以下の正の整数)、LiC(SO₂C_pF_{2p+1})(SO₂C_qF_{2q+1})(SO₂C_rF_{2r+1})で表されるメチド塩(p、q、rはそれぞれ6以下の正の整数)、低級脂肪族カルボン酸リチウム、LiAlCl₄、LiCl、LiBr、LiI、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムなどのLi塩を上げることが出来、これらの一種または二種以上を混合して使用することができる。なかでもLiBF₄及び/あるいはLiPF₆を溶解したものが好ましい。支持塩の濃度は、特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.2~3モルが好ましい。

【0043】本発明で使用できる溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、炭酸トリフルオロメチルエチレン、炭酸ジフルオロメチルエチレン、炭酸モノフルオロメチルエチレン、六フッ化メチルアセテート、三フッ化メチルアセテート、ジメチルカーボ

ポネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキソラン、2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、ジオキサン、アセトニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライム、リン酸トリエステル、ホウ酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサソリジノン、3-アルキルシドノン(アルキル基はプロピル、イソプロピル、ブチル基等)、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1, 3-プロパンサルトンなどの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。これらのなかでは、カーボネート系の溶媒が好ましく、環状カーボネートと非環状カーボネートを混合して用いるのが特に好ましい。環状カーボネートとしてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートが好ましい。また、非環状カーボネートとしては、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートを好ましい。本発明で使用できる電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネートあるいはジエチルカーボネートを適宜混合した電解液にLi₃CF₃SO₃、LiClO₄、LiBF₄および/またはLiPF₆を含む電解液が好ましい。特にプロピレンカーボネートもしくはエチレンカーボネートの少なくとも一方とジメチルカーボネートもしくはジエチルカーボネートの少なくとも一方の混合溶媒に、Li₃CF₃SO₃、LiClO₄、もしくはLiBF₄の中から選ばれた少なくとも一種の塩とLiPF₆を含む電解液が好ましい。これら電解液を電池内に添加する量は特に限定されず、正極材料や負極材料の量や電池のサイズに応じて用いることができる。

【0044】また、電解液の他に次の様な固体電解質も併用することができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、Liの窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、Li₃N、LiI、Li₅Ni₂、Li₃N-LiI-LiOH、Li₄SiO₄、Li₄SiO₄-LiI-LiOH、Li₃PO₄-(_{1-x}Li₄SiO₄、Li₂SiS₃、硫化リン化合物などが有効である。

【0045】有機固体電解質では、ポリエチレンオキサイド誘導体か該誘導体を含むポリマー、ポリプロピレンオキサイド誘導体あるいは該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物、リン酸エステルポリマー、非プロトン性極性溶媒を含有させた高分子マ

トリックス材料が有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある。また、無機と有機固体電解質を併用する方法も知られている。

【0046】また、放電や充放電特性を改良する目的で、他の化合物を電解質に添加しても良い。例えば、ピリジン、ピロリン、ピロール、トリフェニルアミン、フェニルカルバゾール、トリエチルfosファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n-グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、N-置換オキサンリジノンとN, N'-置換イミダリジノン、エチレングリコールジアルキルエーテル、第四級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、AlCl₃、導電性ポリマー電極活物質のモナー、トリエチレンホスホルアミド、トリアルキルホスフィン、モルホリン、カルボニル基を持つアリール化合物、12-クラウン-4のようなクラウンエーテル類、ヘキサメチルホスホリックトリアミドと4-アルキルモルホリン、二環性の三級アミン、オイル、四級ホスホニウム塩、三級スルホニウム塩などを挙げることができ。特に好ましいのはトリフェニルアミン、フェニルカルバゾールを単独もしくは組み合わせて用いた場合である。

【0047】また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。

【0048】電解液は、水分及び遊離酸分をできるだけ含有しないことが望ましい。このため、電解液の原料は充分な脱水と精製をしたもののが好ましい。また、電解液の調整は、露点がマイナス30°C以下の乾燥空气中もしくは不活性ガス中が好ましい。電解液中の水分及び遊離酸分の量は、0.1~500 ppm、より好ましくは0.2~100 ppmである。

【0049】電解液は、全量を1回で注入してもよいが、2回以上に分けて注入することが好ましい。2回以上に分けて注入する場合、それぞれの液は同じ組成でも、違う組成(例えば、非水溶媒あるいは非水溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を注入した後、前記溶媒より粘度の高い非水溶媒あるいは非水溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を注入)でも良い。また、電解液の注入時間の短縮等のために、電池缶を減圧したり、電池缶に遠心力や超音波をかけることを行ってもよい。

【0050】本発明で使用できる電池缶および電池蓋は材質としてニッケルメッキを施した鉄鋼板、ステンレス鋼板(SUS304、SUS304L、SUS304N、SUS316、SUS316L、SUS430、SUS444等)、ニッケルメッキを施したステンレス鋼板(同上)、アルミニウムまたはその合金、ニッケル、

チタン、銅であり、形状として、真円形筒状、楕円形筒状、正方形筒状、長方形筒状である。特に、外装缶が負極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、ニッケルメッキを施した鉄鋼板が好ましく、外装缶が正極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、アルミニウムまたはその合金が好ましい。電池缶の形状はボタン、コイン、シート、シリンダー、角などのいずれでも良い。電池缶の内圧上昇の対策として封口板に安全弁を用いることができる。この他、電池缶やガスケット等の部材に切り込みをいれる方法も利用することが出来る。この他、従来から知られている種々の安全素子（例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子等）を備えつけても良い。

【0051】本発明で使用するリード板には、電気伝導性をもつ金属（例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウム等）やそれらの合金を用いることが出来る。電池蓋、電池缶、電極シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることが出来る。封口用シール剤は、アスファルト等の従来から知られている化合物や混合物を用いることが出来る。

【0052】本発明で使用できるガスケットは、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ポリアミドであり、耐有機溶媒性及び低水分透過性から、オレフィン系ポリマーが好ましく、特にプロピレン主体のポリマーが好ましい。さらに、プロピレンとエチレンのブロック共重合ポリマーであることが好ましい。

【0053】以上のようにして組み立てられた電池は、エージング処理を施すのが好ましい。エージング処理には、前処理、活性化処理及び後処理などがあり、これにより高い充放電容量とサイクル性に優れた電池を製造することができる。前処理は、電極内のリチウムの分布を均一化するための処理で、例えば、リチウムの溶解制御、リチウムの分布を均一にするための温度制御、振動及び/または回転処理、充放電の任意の組み合わせが行われる。活性化処理は電池本体の負極に対してリチウムを挿入させるための処理で、電池の実使用充電時のリチウム挿入量の50～120%を挿入するのが好ましい。後処理は活性化処理を十分にさせるための処理であり、電池反応を均一にするための保存処理と、判定のための充放電処理があり、任意に組み合わせができる。

【0054】本発明の活性化前の好ましいエージング条件（前処理条件）は次の通りである。温度は30℃以上70℃以下が好ましく、30℃以上60℃以下がより好ましく、40℃以上60℃以下がさらに好ましい。また、開路電圧は2.5V以上3.8V以下が好ましく、2.5V以上3.5V以下がより好ましく、2.8V以上3.3V以下がさらに好ましい。エージング期間は1

日以上20日以下が好ましく、1日以上15日以下が特に好ましい。活性化の充電電圧は4.0V以上が好ましく、4.05V以上4.3V以下がより好ましく、4.1V以上4.2V以下が更に好ましい。活性化後のエージング条件としては、開路電圧が3.9V以上4.3V以下が好ましく、4.0V以上4.2V以下が特に好ましく、温度は30℃以上70℃以下が好ましく、40℃以上60℃以下が特に好ましい。エージング期間は0.2日以上20日以下が好ましく、0.5日以上5日以下が特に好ましい。

【0055】本発明の電池は必要に応じて外装材で被覆される。外装材としては、熱収縮チューブ、粘着テープ、金属フィルム、紙、布、塗料、プラスチックケース等がある。また、外装の少なくとも一部に熱で変色する部分を設け、使用中の熱履歴がわかるようにしても良い。

【0056】本発明の電池は必要に応じて複数本を直列及び/または並列に組み電池パックに収納される。電池パックには正温度係数抵抗体、温度ヒューズ、ヒューズ及び/または電流遮断素子等の安全素子の他、安全回路（各電池及び/または組電池全体の電圧、温度、電流等をモニターし、必要なら電流を遮断する機能を有する回路）を設けても良い。また電池パックには、組電池全体の正極及び負極端子以外に、各電池の正極及び負極端子、組電池全体及び各電池の温度検出端子、組電池全体の電流検出端子等を外部端子として設けることもできる。また電池パックには、電圧変換回路（DC-DCコンバータ等）を内蔵しても良い。また各電池の接続は、リード板を溶接することで固定しても良いし、ソケット等で容易に着脱できるように固定しても良い。さらには、電池パックに電池残存容量、充電の有無、使用回数等の表示機能を設けても良い。

【0057】本発明の電池は様々な機器に使用される。特に、ビデオムービー、モニター内蔵携帯型ビデオデッキ、モニター内蔵ムービーカメラ、デジタルカメラ、コンパクトカメラ、一眼レフカメラ、レンズ付きフィルム、ノート型パソコン、ノート型ワープロ、電子手帳、携帯電話、コードレス電話、ヒゲソリ、電動工具、電動ミキサー、自動車等に使用されることが好ましい。

【0058】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0059】実施例1

負極材料として多結晶ケイ素単体（化合物-1）、冶金学的に合成した以下の合金化合物として、Si-Ag合金（化合物-2 重量比40-60）、冶金学的に合成したLi₄Siからイソプロピルアルコールを用いてLiを溶出させたケイ素をアルゴンガス中で粉碎して得られたケイ素（化合物-3）、多結晶ケイ素とコロイダル

シリカを混合し、1000°Cで加熱して得られた固形物をアルゴンガス中で振動ミルにて粉体にしたSi-SiO₂（化合物-4 重量比90-10）、無電解めつき法にて多結晶ケイ素表面にめっきした化合物としてAgめっきしたSi（化合物-5 Si-Agの重量比 40-60）、ポリフッ化ビニリデン3gをN-メチルピロリドン50gに溶かした液にケイ素を30g添加し、混合混練した後、乾燥し、自動乳鉢にて粉碎した粉体（化合物-6）を用いた。上記負極材料（化合物1～6）の平均粒子サイズはいずれも0.05～4μmの範囲の粒子を用いた。次にケイ素と等重量の鱗片状天然黒鉛を十分に混合して得られた粉体を190g、結着剤としてポリフッ化ビニリデン10gをN-メチル-2-ピロリドン500mLに分散して、負極ペーストを作成した。

【0060】正極活物質LiCoO₂ 200gとアセチレンブラック10gとをホモジナイザーで混合し、続いで結着剤としてポリフッ化ビニリデン5gを混合し、N-メチル-2-ピロリドン500mLを加え混練混合し、正極合剤ペーストを作成した。

【0061】上記で作成した正極合剤ペーストをブレードコーテーで厚さ30μmのアルミニウム箔集電体の両面に塗布、150°C乾燥後ローラープレス機で圧縮成型し所定の大きさに裁断し、帯状の正極シートを作成した。さらにドライボックス（露点；-50°C以下の乾燥空気）中で遠赤外線ヒーターにて充分脱水乾燥し、正極シートを作成した。同様に、負極合剤ペーストを20μmの表面粗さ0.07μmの金属箔集電体（銅、ニッケル、チタン、ステンレス）に塗布し、上記正極シート作成と同様の方法で負極シートを作成した。正負極の塗布量は、正極活物質がリチウム金属に対して4.2Vになる第1サイクルの充電容量と上記負極材料が0.0Vになる第1サイクルの充電容量が合うようにそれぞれの電極合剤の塗布量を調整した。

*

表1

電池番号	負極材料	負極材質	放電容量(mAh)	平均放電電圧(V)	エネルギー量(Wh)	サイクル寿命(30サイクル%)
------	------	------	-----------	-----------	------------	-----------------

1	1	Cu	2100	3.5	7.4	80
2	1	Ni	2200	3.5	7.7	83
3	1	Ti	2000	3.5	7.0	80
4	1	SUS304	2200	3.5	7.7	82
5	2	Cu	2100	3.5	7.4	82
6	2	Ni	2000	3.5	7.0	85
7	2	Ti	2100	3.5	7.3	78
8	2	SUS304	2000	3.5	7.0	81
9	3	Cu	2200	3.5	7.7	82
10	3	Ni	2100	3.5	7.4	86
11	3	Ti	2100	3.5	7.3	70
12	3	SUS304	2000	3.5	7.0	78

* 【0062】次に電解液は次のようにして作成した。アルゴン雰囲気で、200ccの細口のポリプロピレン容器に65.3gの炭酸ジエチルをいれ、これに液温が30°Cを越えないように注意しながら、22.2gの炭酸エチレンを少量ずつ溶解した。次に、0.4gのLiBF₄、12.1gのLiPF₆を液温が30°Cを越えないように注意しながら、それぞれ順番に、上記ポリプロピレン容器に少量ずつ溶解した。得られた電解液は比重1.135で無色透明の液体であった。水分は18ppm（京都電子製商品名MKC-210型カールフィシャー水分測定装置で測定）、遊離酸分は24ppm（プロムチモールブルーを指示薬とし、0.1規定NaOH水溶液を用いて中和滴定して測定）であった。

【0063】シリンダー電池は次のようにして作成した。図1に従い電池の作り方を説明する。上記で作成した正極シート、微孔性ポリエチレンフィルム製セパレーター、負極シートさらにセパレーターを順に積層し、これを渦巻き状に巻回した。この巻回した電極群（2）を負極端子を兼ねるニッケルめっきを施した鉄製の有底円筒型電池缶（1）に収納し、上部絶縁板（3）を更に挿入した。この電池缶内に上記電解液を注入した後、正極端子（6）、絶縁リング、PTC素子（63）、電流遮断体（62）、圧力感応弁体（61）を積層したものをガスケット（5）を介してかしめて円筒型電池を作成した。

【0064】上記の円筒型電池を1.5Aで充電する。この場合、充電は4.2Vまで定電流で充電し、充電開始から2.5時間が経過するまで4.2Vで一定に保つように充電電流を制御した。放電は0.2C電流にて3.0Vまで定電流で実施した。そのときの第1サイクルの放電容量、平均放電電圧、エネルギー量（放電容量×平均放電電圧）また、充放電を繰り返した30サイクル目の容量維持率を表1に示した。

【0065】

25

1 3	4	Cu	2100
1 4	4	Ni	2200
1 5	4	Ti	2100
1 6	4	SUS304	2000
1 7	5	Cu	2000
1 8	5	Ni	2100
1 9	5	Ti	2000
2 0	5	SUS304	2100
2 1	6	Cu	2000
2 2	6	Ni	2000
2 3	6	Ti	2100
2 4	6	SUS304	2200

26

3.5	7.4	82
3.5	7.7	82
3.5	7.4	81
3.5	7.0	78
3.5	7.0	75
3.5	7.4	80
3.5	7.0	78
3.5	7.4	81
3.5	7.0	78
3.5	7.0	75
3.5	7.4	81
3.5	7.7	82

【0066】実施例-2

実施例-1の電池1の負極集電体の銅箔の表面粗さを0.03μm、0.05μm、0.1μm、1μmとする以外は電池1と同様にして電池25～28を作製した。次に比較用電池は次のようにして作った。電池1の負極集電体を厚さ20μmで表面粗さが0.01μmの銅箔に変更する以外は電池1と全く同様にして比較電池

29を、電池1の負極集電体を厚さ20μmで表面粗さが0.1μmのアルミニウム箔に変更する以外は電池1と全く同様にして比較電池30を作った。これらの電池25～30を用い、実施例1と同様な試験を行い表2の結果を得た。

【0067】

表2

電池番号	負極材料	負極集電体	負極集電体表面粗さμm	放電容量mAh	平均放電電圧V	放電エネルギーWh	サイクル30サイクル%
25	1	銅	0.03	2060	3.5	7.2	70
26	1	銅	0.05	2100	3.5	7.4	78
27	1	銅	0.1	2100	3.5	7.4	80
28	1	銅	1.0	2080	3.5	7.3	75
29	1	銅	0.01	2030	3.5	7.1	60
30	1	アルミ	0.1	2200	3.5	7.7	49

【0068】さらに電池1の負極集電体を厚さが20μm、表面粗さが2μmの銅箔を用いる以外は電池1の負極と同様にして比較用の負極シートを作成し電池31の作製を試みたが、この負極シートは塗布工程において切断故障を引き起こし、工程安定性のないことがわかった。

【0069】本発明の集電体を用いた電池1～28と比較電池30を比較すると、アルミニウム箔を用いた場合に比べ銅、チタン、ニッケル、ステンレスの箔を用いた方がサイクル寿命が改良されている。さらに電池25～28と電池29と31の比較から、表面粗さは0.03μm以上、1μm以下が適当であることがわかった。また、実施例で用いた正極活物質LiCoO₂をLiNiO₂やLiMn₂O₄に変えて実施例1、2と同様な効果が得られた。

【0070】

【発明の効果】本発明によれば、エネルギー量やサイクル寿命の向上した非水二次電池を得ることができる。

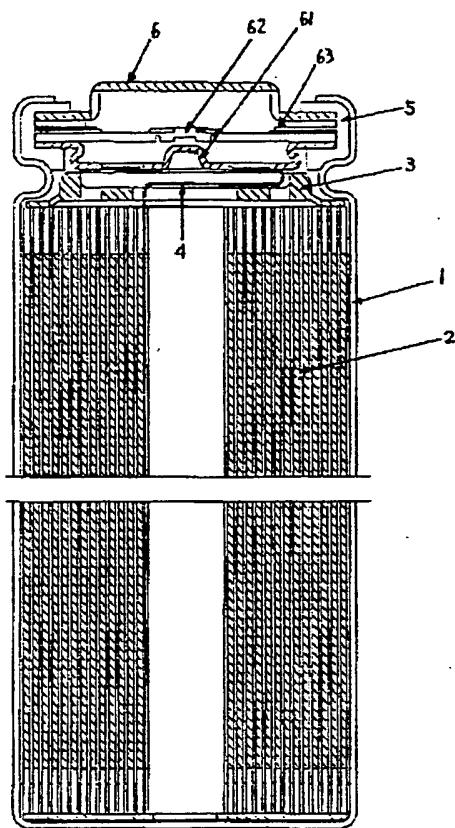
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例に使用したシリンダー電池の断面図を示したものである。

【符号の説明】

1	負極を兼ねる電池缶	
2	巻回電極群	
3	上部絶縁板	
4	正極リード	
5	ガスケット	
40	6	正極端子を兼ねる電池蓋
61	61	圧力感応弁体
62	62	電流遮断素子(スイッチ)
63	63	PTC素子

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H003 AA01 AA02 AA04 BB01 BB02
BB05 BD00 BD02
5H014 AA02 AA04 EE05 EE10 HH00
HH06
5H017 AA03 CC01 EE00 EE04 EE05
HH00 HH03
5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AK03 AL01
AL02 AL06 AL11 AL12 AL18
AM02 AM03 AM04 AM05 AM07
BJ02 BJ04 BJ14 DJ07 EJ01
HJ00 HJ04